

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 37 629 A 1**

②① Aktenzeichen: 100 37 629.0  
②② Anmeldetag: 2. 8. 2000  
④③ Offenlegungstag: 14. 2. 2002

⑤① Int. Cl. 7:  
**C 08 F 220/54**  
C 08 F 220/60  
C 08 F 226/06  
C 04 B 24/26  
C 09 D 133/08

DE 100 37 629 A 1

⑦① Anmelder:  
SKW Bauwerkstoffe Deutschland GmbH, 83308  
Trostberg, DE

⑦② Erfinder:  
Schinabeck, Michael, Dr., 84518 Garching, DE;  
Albrecht, Gerhard, Dr., 83342 Tacherting, DE; Kern,  
Alfred, Dr., 84558 Kirchweidach, DE; Schuhbeck,  
Manfred, 83308 Trostberg, DE; Melzer, Michaela,  
84550 Feichten, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:

DE	196 45 214 C1
DE	198 06 494 A1
DE	198 06 482 A1
DE	197 52 093 A1
DE	196 42 761 A1
DE	40 34 642 A1
DE	40 07 313 A1
DE	38 43 780 A1
DE	37 07 627 A1
US	58 63 975

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Wasserlösliche oder wasserquellbare sulfogruppenhaltige assoziativverdickende Copolymere, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

⑤⑦ Es werden wasserlösliche oder wasserquellbare sulfogruppenhaltige Copolymere auf Basis von (Meth-)Acrylamid-alkylsulfonsäuren und (Meth-)Acrylamid bzw. N-Vinyl-Verbindungen beschrieben sowie deren Verwendung als Zusatzmittel für wäßrige Baustoffsysteme oder für wasserbasierende Anstrich- und Beschichtungssysteme. Die Erfindungsgemäßen Copolymere stellen auch bei relativ geringen Einsatzmengen hochwirksame und gut verträgliche Wasserretentionsmittel in solchen Baustoff- und Anstrichsystemen dar.

DE 100 37 629 A 1

BEST AVAILABLE COPY

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft wasserlösliche oder wasserquellbare sulfogruppenhaltige assoziativ-verdickende Copolymere, Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung dieser Copolymere in wäßrigen Baustoffsystemen auf der Basis hydraulischer Bindemittel wie Zement, Kalk, Gips, Anhydrit usw. sowie in wasserbasierenden Anstrich- und Beschichtungssystemen.

[0002] Üblicherweise werden wasserlösliche nicht ionische Abkömmlinge von Polysacchariden, insbesondere Cellulose- und Stärkederivate, in wäßrigen Baustoffmischungen verwendet, um das unerwünschte Verdunsten des für die Hydratation und Verarbeitung erforderlichen Wassers bzw. dessen Abfließen in den Untergrund zu verzögern bzw. zu verhindern.

[0003] Die Möglichkeit, den Wasserhaushalt in Anstrichsystemen, Putzen, Klebemörteln, Spachtelmassen und Fugenfüllern, aber auch in Spritzbetonen für den Tunnelbau sowie in Unterwasserbetonen durch derartige Zusätze zu kontrollieren, hat weitreichende praktische Konsequenzen. Es werden hierdurch nämlich sowohl die Eigenschaften des Baustoffs im Zustand seiner Verarbeitung als auch seine Eigenschaften im erhärteten bzw. getrockneten Zustand maßgeblich beeinflusst. Über die zentrale Funktion Wasserretention beeinflussen derartige Zusätze daher auch Konsistenz (Plastizität), offene Zeit, Glättvermögen, Segregation, Klebrigkeit, Haftung (am Untergrund und am Werkzeug), Standfestigkeit und Abrutschwiderstand sowie Haftzug- und Druckfestigkeit bzw. Schwindung.

[0004] Die gemäß Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie (4. Auflage, Band 9, Seiten 208-210, Verlag Chemie Weinheim) gebräuchlichsten Wasserretentionsmittel sind synthetisch erzeugte nichtionische Cellulose- und Stärkederivate wie Methylcellulose (MC), Hydroxyethylcellulose (HEC), Hydroxyethylmethylcellulose (HEMC). Aber auch mikrobiell erzeugte Polysaccharide wie Welan Gum und natürlich vorkommende extraktiv isolierte Polysaccharide (Hydrocolloide) wie Alginate, Xanthane, Carageenane, Galactomannane usw., werden entsprechend dem Stand der Technik zur Regelung des Wasserhaushaltes und der Rheologie von wäßrigen Baustoff- und Anstrichsystemen verwendet.

[0005] Nachteilig bei diesen Produkten ist die Verwendung von bekanntermaßen physiologisch bedenklichen Rohstoffen wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Methylchlorid im Herstellprozeß.

[0006] Der Einsatz von nichtionischen Cellulosederivaten im Baustoff- und Anstrichsektor wird in einer Reihe von Druckschriften, so in der DE-OS 39 34 870 beschrieben. Derartige Produkte weisen niedrige thermische Flockungspunkte auf, was dazu führt, daß das Wasserretentionsvermögen bei Temperaturen oberhalb von 30°C drastisch zurückgeht. Darüber hinaus ist das rheologische Eigenschaftsprofil dieser Produkte in Anstrichsystemen unzureichend, da Pigmente aufgrund fehlender adsorptiver Kräfte der Additive ungenügend dispergiert werden. Durch die Verwendung von Celluloseethern, welche ionische Gruppen enthalten, können diese Probleme gelöst werden.

[0007] So werden z. B. in der US-PS 5,372,642 Methylhydroxyalkylcarboxymethylcellulosen beschrieben, die in kalk- und zementhaltigen Mischungen keinen Abfall der Wasserretention ergeben, wenn die Anwendungstemperatur von 20 auf 40°C erhöht wird.

[0008] Ferner werden in dem US-Patent 5,863,975 synthetische Polymere beschrieben, die Wasserrückhalteeigenschaften besitzen und carboxylgruppenhaltige Monomere wie Acrylsäure enthalten. Aufgrund der Carboxylatgruppen bewirken sie ebenso wie die Methylhydroxyalkylcarboxymethylcellulosen in hydraulischen Bindemitteln ein stark verzögerndes Aushärten.

[0009] Außerdem ist eine generelle Unverträglichkeit mit mehrwertigen Kationen, wie  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  nicht auszuschließen, was zur Ausflockung und damit zur Unwirksamkeit dieser Produkte führen kann.

[0010] Sulfoalkylierte Cellulosederivate werden u. a. in der EP-A 554 749 beschrieben. Sie weisen ebenso wie die sulfogruppenhaltigen Polyelektrolyte gemäß DE-OS 198 06 482 im Vergleich zu carboxygruppenhaltigen Produkten eine ausgezeichnete Verträglichkeit mit mehrwertigen Kationen auf.

[0011] Die sulfoalkylierten Cellulosederivate zeigen aber im Gegensatz zu den sulfogruppenhaltigen Polymeren gemäß DE-OS 198 06 482 bei Anwendung in Klebemörteln und Putzen starke abbindeverzögernde Eigenschaften.

[0012] Alle langkettigen ionischen Polymere, ob auf Cellulosebasis oder synthetisch hergestellt, führen auf Grund ihrer Polyelektrolyteigenschaften in salzarmen Lösungen hohe Viskositäten ein. Liegt aber ein hoher Salzgehalt vor, fällt die Viskosität stark ab.

[0013] Speziell in Baustoffmischungen die hydraulischen Bindemittel und andere ionische Zusätze enthalten, tritt daher folgendes Problem auf: Werden die Baustoffmischungen, die solche Polyelektrolyten enthalten, frisch angerührt, verursachen sie eine hohe Viskosität. Nach einer Reifezeit von 5-10 min bewirkt die hohe Salzkonzentration in der wässrigen Phase der angerührten Baustoffmischung einen Abfall der Viskosität. In Klebemörteln erzielt man mit diesen Produkten nur unzureichend hohe Standfestigkeit, insbesondere bei Verwendung schwerer Fliesen. Außerdem ist eine konstante Verarbeitungskonsistenz über einen praxisgerechten Verarbeitungszeitraum eine wesentliche Forderung des Anwenders derartiger Produkte.

[0014] Ein weiterer Nachteil polyelektrolythaltiger Baustoffsysteme ist die Unverträglichkeit und Destabilisierung der in den Baustoffsystemen (Putzen) enthaltenen Luftporenbildnern. Es gelingt deshalb nicht, Produkte mit hohem Luftporengehalt wie z. B. Sanierputz herzustellen, da die geforderten Verarbeitungseigenschaften stark vom Luftporengehalt und der Luftporenverteilung abhängen.

[0015] Ferner treten bei den sulfogruppenhaltigen Polyelektrolyten gemäß DE-OS 198 06 482 Schwierigkeiten auf, die Polymere als Gelpolymere herzustellen. Bei der Technologie der Gelpolymerisation erhält man nach der Polymerisation meist einen Gelblock, der zerkleinert werden muß, um das Polymer effektiv trocknen zu können.

[0016] Um den Gelblock zerkleinern zu können, ist die Konsistenz des Gelblocks von großer Bedeutung. Nur bei sehr hohen Kettenlängen ist das Gel so hart, daß man den Gelblock schneiden kann. Andernfalls ist das Zerkleinern nur unter großen Schwierigkeiten und technischen Aufwand möglich.

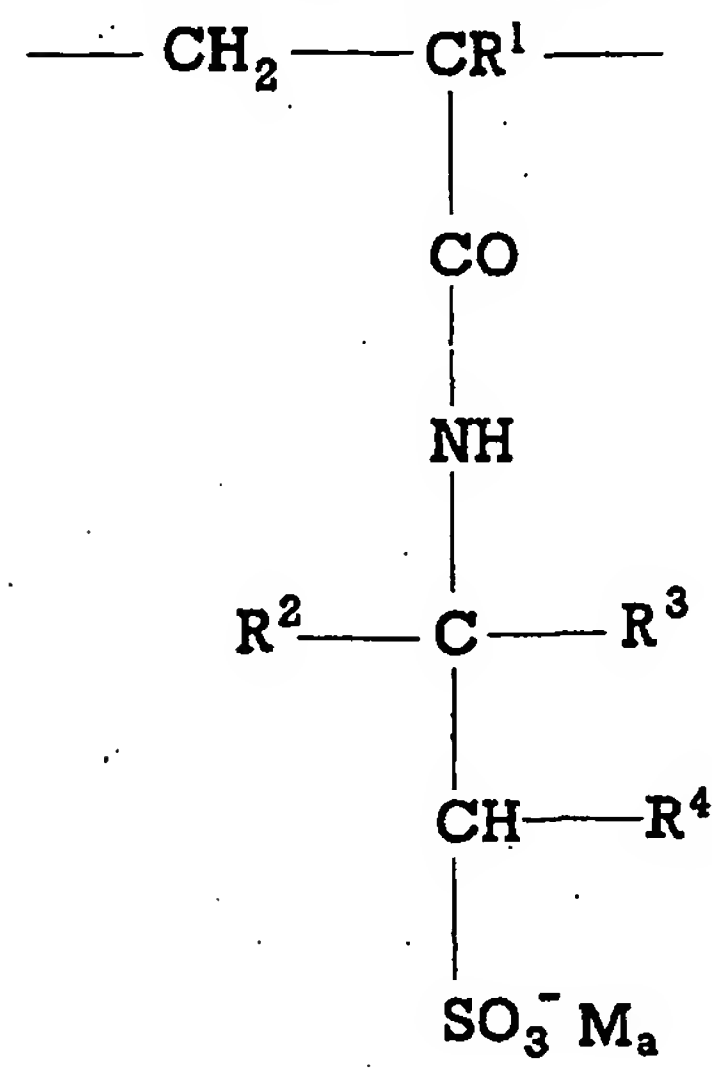
[0017] Das erzeugte Gelgranulat neigt selbst in Kombination mit einem Trennmittel zum Verkleben und deshalb ist das weitere Verarbeiten (Fördern und Trocknen) problematisch. Die Technologie der Gelpolymerisation ist nur erschwert unter hohem technischen Aufwand einsetzbar.

[0018] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, wasserlösliche oder wasserquellbare Copolymere zu entwickeln, welche die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen, sondern auch bei vergleichsweise hohen Temperaturen wirken, auch bei hohem Elektrolytgehalt konstant verdickende Eigenschaften zeigen sowie auch nach dem Verfahren der Gelpolymerisation einfach und gut reproduzierbar herstellbar sind und darüber hinaus den Baustoff und Anstrichsystemen ausgezeichnete anwendungstechnische Eigenschaften bei der Verarbeitung und im erhärteten bzw. getrockneten Zustand verleihen. 5

[0019] Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch die Copolymere entsprechend Anspruch 1 gelöst.

[0020] Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Copolymere auch bei relativ geringen Einsatzmengen hochwirksame und gut verträgliche Wasserretentionsmittel in Baustoff und Anstrichsystemen darstellen und dabei verbesserte Eigenschaften gegenüber derzeit verwendeten Produkten aufweisen. Ferner kann man durch den amphiphilen Charakter der Polymere und die hydrophob modifizierten Seitenketten die Wasserretention deutlich verbessern und die verdickenden Eigenschaften gezielt einstellen. Selbst bei hohen Salzkonzentrationen ist eine praxisgerechte gleichbleibende Verarbeitungskonsistenz einstellbar. Auch diese Effekte waren keinesfalls vorhersehbar. 10

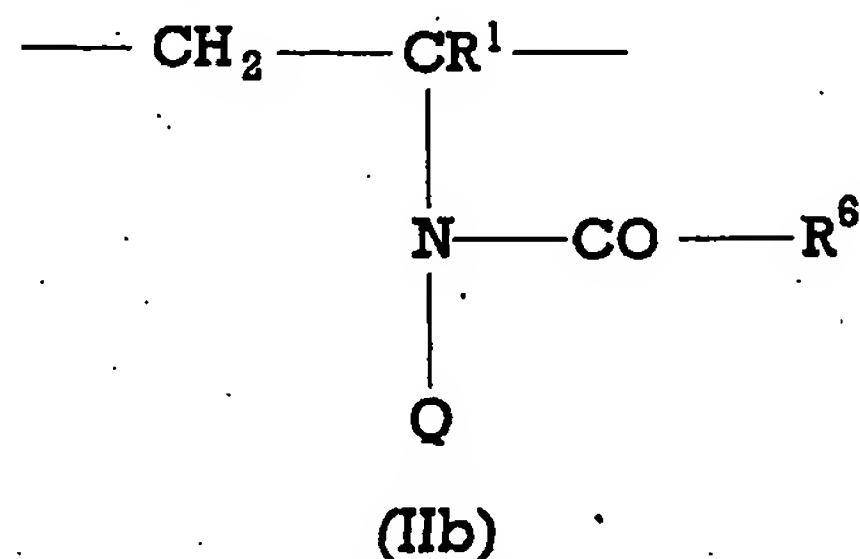
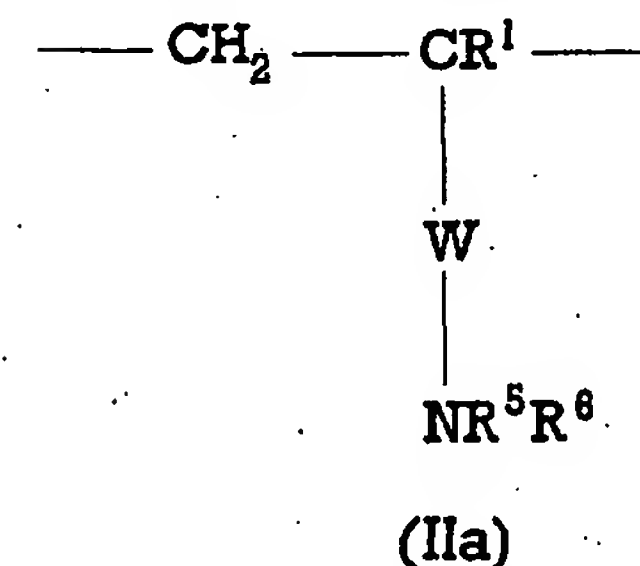
[0021] Die Copolymere entsprechend der vorliegenden Erfindung bestehen aus mindestens vier Baugruppen a), b), c) und d). Die erste Baugruppe stellt ein sulfogruppenhaltiges substituiertes Acryl- oder Methacrylderivat der Formel I dar: 15



mit  $R^1$  = Wasserstoff oder Methyl,  $R^2, R^3, R^4$  = Wasserstoff, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen, ggf. mit Methylgruppen substituierter Phenylrest und  $M$  = Wasserstoff, ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammonium bzw. ein organischer Aminrest sowie  $a = \frac{1}{2}$  oder 1. Als ein- oder zweiwertiges Metallkation finden vorzugsweise Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesiumionen Verwendung. Als organische Aminreste werden vorzugsweise substituierte Ammoniumgruppen eingesetzt, die sich ableiten von primären, sekundären oder tertiären  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkylaminen,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkanolaminen,  $C_5$ - bis  $C_8$ -Cycloalkylaminen und  $C_6$ - bis  $C_{14}$ -Arylaminen. Beispiele für entsprechende Amine sind Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Phenylamin sowie Diphenylamin in der protonierten Ammoniumform. 20

[0022] Die Baugruppe a) leitet sich ab von Monomeren wie 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamidobutansulfonsäure, 3-Acrylamido-3-methylbutansulfonsäure, 2-Acrylamido-2,4,4-trimethylpentansulfonsäure. Besonders bevorzugt ist 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. 25

[0023] Die zweite Baugruppe b) entspricht der Formel IIa) und/oder IIb):



worin  $W = -\text{CO}-, -\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_x-, -\text{CO}-\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_x-$ ,  
 $x = 1$  bis 6 darstellen und 30

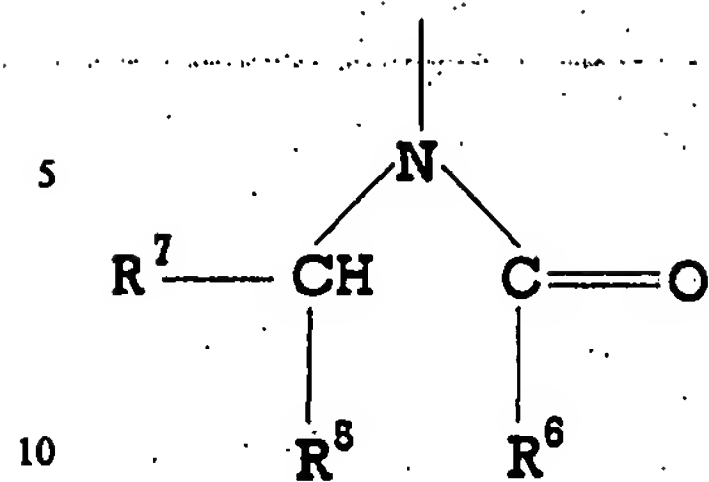
$R^1$  sowie  $R^2$  oben genannte Bedeutung besitzen.

[0024]  $R^5$  und  $R^6$  stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen oder einen Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen. Diese Reste können ggf. mit Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen substituiert sein. 35

[0025]  $Q$  bedeutet in Formel IIb) Wasserstoff oder  $-\text{CHR}^5\text{R}^7$ . Im Falle von  $Q \neq \text{H}$  können  $R^5$  und  $R^6$  außerdem in der Struktur IIb) zusammen für eine  $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_y$ -Methylengruppe mit  $y = 1$  bis 4 stehen, die unter Einschluß des Restes der 40



Formel IIb)

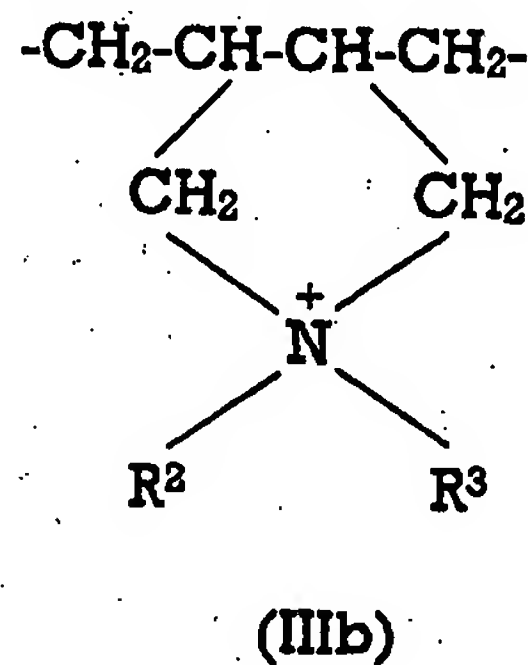
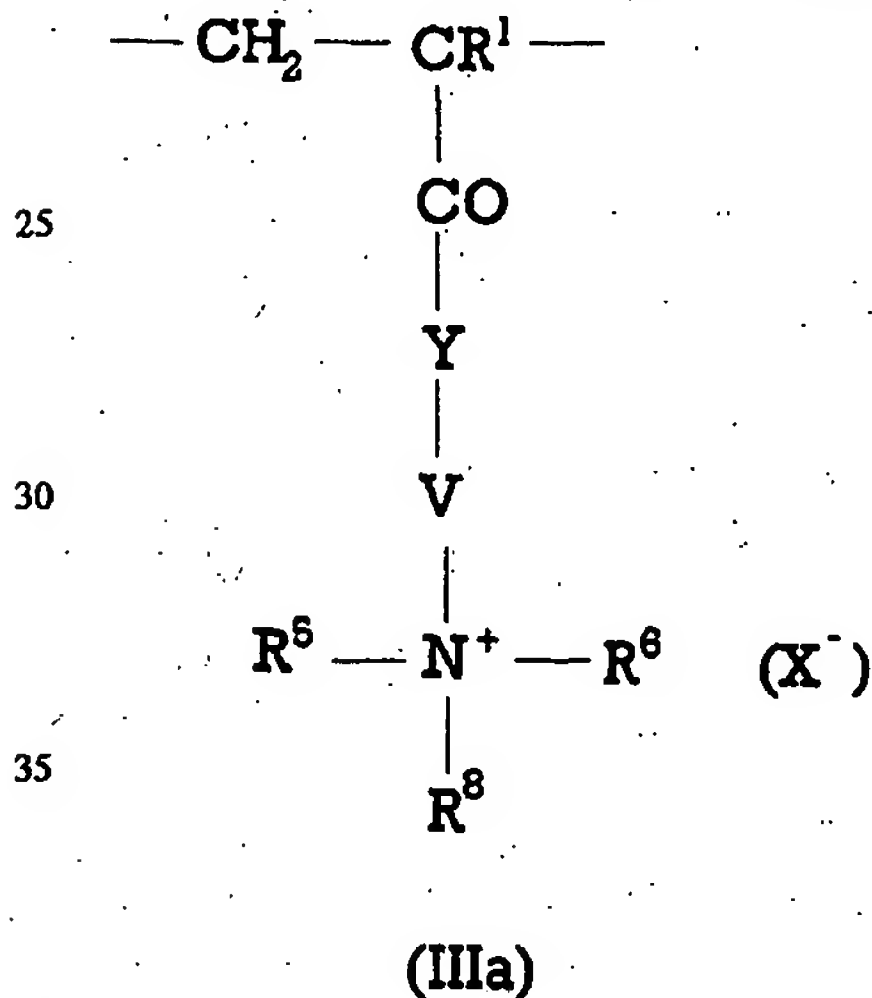
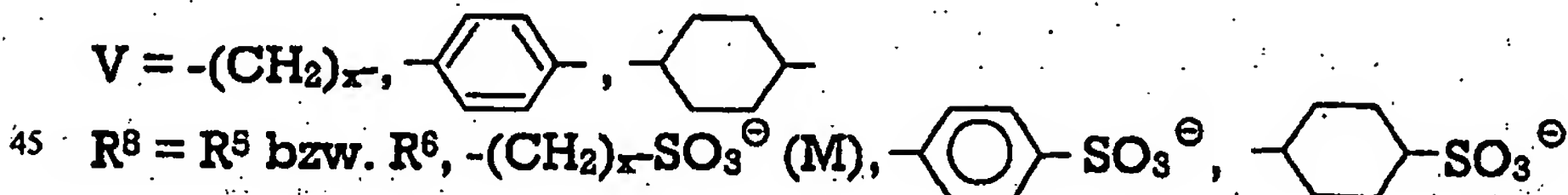


einen fünf- bis achtgliedrigen heterozyklischen Ring bilden.

[0026]  $\text{R}^7$  kann ein Wasserstoffatom, einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest, eine Carboxylsäure- oder eine Carboxylatgruppe  $-\text{COOM}_a$  darstellen, wobei M und a die oben genannte Bedeutung besitzen.

[0027] Als Monomere, die die Struktur IIa) bilden, kommen vorzugsweise folgende Verbindungen in Frage: Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Cyclohexylacrylamid, N-Benzylacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-tertiär-Butylacrylamid usw. Beispiele für Monomere als Basis für die Struktur IIb) sind N-Methyl-N-vinylformamid, N-Methyl-N-vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylpyrrolidon-5-carbonsäure u. a.

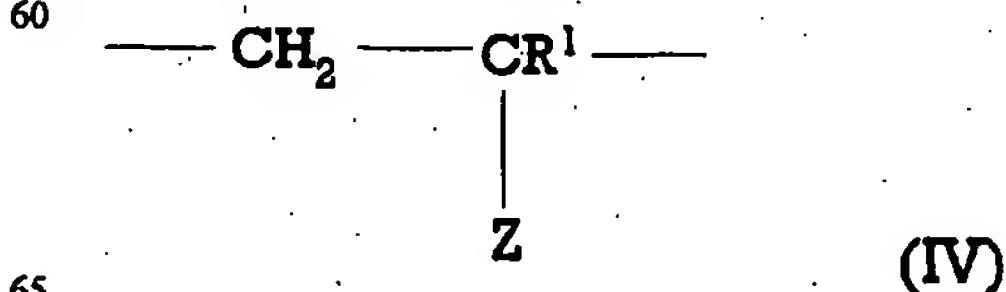
[0028] Die dritte Baugruppe c) entspricht den Formeln IIIa und/oder IIIb

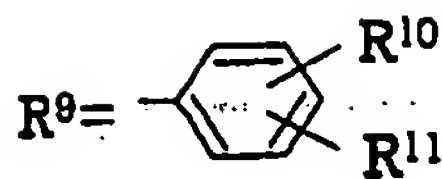
worin  $\text{Y} = \text{O}, \text{NH}$  oder  $\text{NR}^5$  $\text{X} = \text{Halogen}$  (vorzugsweise Cl, Br),  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylsulfat (vorzugsweise Methylsulfat) oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylsulfonat und[0029]  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6$  und x oben genannte Bedeutung besitzen.

[0029] Als Monomere, welche die Struktur IIIa) bilden, kommen vorzugsweise folgende Verbindungen in Frage: [2-(Acryloyloxy)-ethyl]-trimethylammoniumchlorid, [2-(Acryloylamino)-ethyl]-trimethylammoniumchlorid, [2-(Acryloyloxy)-ethyl]-trimethylammoniummethosulfat, [2-(Methacryloyloxy)-ethyl]-trimethylammoniumchlorid bzw. -methosulfat, [3-(Methacryloylamino)-propyl]-trimethylammoniumchlorid, N-(3-Sulfopropyl)-N-methacryloxyethyl-N,N-dimethylammoniumbetain, N-(3-Sulfopropyl)-N-methacrylamidopropyl-N,N-dimethylammoniumbetain und 1-(3-Sulfopropyl)-2-vinylpyridiniumbetain.

[0030] Beispiele für Monomere als Basis für die Struktur IIIb) sind N,N-Dimethyldiallyl-ammoniumchlorid und N,N-Diethyl-diallyl-ammoniumchlorid.

[0031] Die vierte Baugruppe d) entspricht der Formel IV

mit  $\text{Z} = -\text{COO}(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^9, -(\text{CH}_2)_p-\text{O}(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^9$



sowie ungesättigter oder gesättigter, linearer oder verzweigter, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 22 bis 40 C-Atomen,

$R^{10}$  = H,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-, Phenyl-, Benzyl-,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen (F, Cl, Br, I), Cyano,  $-COOH$ ,  $-COOR^5$ ,  $-CO-NH_2$ ,  $-OCOR^5$ ,

$R^{11}$  = Arylalkylgruppe mit  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl- und  $C_6$ - $C_{14}$ -Arylrest,

$m$  = 2 bis 4,

$n$  = 0 bis 200,

$p$  = 0 bis 20

sowie  $R^1$  und  $R^5$  oben genannte Bedeutung besitzen.

[0032] Bevorzugte Monomere, welche die Struktur IV bilden, sind Tristyrylpolyethylenglykol-1100-methacrylat, Behenylpolyethylenglykol-1100-methacrylat, Tristyrylpolyethylenglykol-1100-acrylat, Tristyrylpolyethylenglykol-1100-monovinylether, Behenylpolyethylenglykol-1100-monovinylether, Phenyltriethylenglykolacrylat, Tristyrylpolyethylenglykol-1100-vinyloxy-butylether, Behenylpolyethylenglykol-1100-vinyloxy-butylether, Tristyrylpolyethylenglykol-block-propylenglykolallylether, Behenylpolyethylenglykol-block-propylenglykolallylether usw.

[0033] Es ist als erfindungswesentlich anzusehen, daß die Copolymere aus 3 bis 96 Mol-% der Baugruppe a), 3 bis 96 Mol-% der Baugruppe b) und 0,05 bis 75 Mol-% der Baugruppe c), 0,01 bis 30 Mol-% der Baugruppe d) bestehen. Vorzugsweise verwendete Polymere enthalten 40 bis 80 Mol-% a), 15 bis 55 Mol-% b), 2 bis 30 Mol-% c) und 0,3 bis 10 Mol-% d).

[0034] Die Anzahl der sich wiederholenden Strukturelemente in den erfindungsgemäßen Copolymeren ist nicht eingeschränkt und hängt sehr stark vom jeweiligen Anwendungsgebiet ab. Es hat sich allerdings als vorteilhaft erwiesen, die Anzahl der Struktureinheiten so einzustellen, daß die Copolymere ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 50 000 bis 10 000 000 aufweisen.

[0035] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere erfolgt in an sich bekannter Weise durch Verknüpfung der die Strukturen a) bis d) bildenden Monomere durch radikalische, ionische oder komplex koordinative Substanz-, Lösungs-, Gel-, Emulsions-, Dispersions- oder Suspensionspolymerisation. Da es sich bei den erfindungsgemäßen Produkten um wasserlösliche Copolymere handelt, ist die Polymerisation in wäßriger Phase, die Polymerisation in umgekehrter Emulsion bzw. die Polymerisation in inverser Suspension bevorzugt. In besonders bevorzugten Ausführungsformen erfolgt die Umsetzung als Gelpolymerisation oder als inverse Suspensionspolymerisation in organischen Lösemitteln.

[0036] Wird das Verfahren in wäßriger Phase durchgeführt, so ist insbesondere bei der Herstellung von Copolymeren im oberen Molekulargewichtsbereich, wie sie bspw. in Klebemörteln und im Unterwasserbeton verwendet werden, die Gelpolymerisation bevorzugt. Durch die Verwendung der Monomere aus der Baugruppe d) wird das Zerkleinern und Verarbeiten des Gels auch bei geringeren Polymerisationsgraden drastisch erleichtert und somit ist die Gelpolymerisation aus wirtschaftlichen Gründen die bevorzugte Ausführungsform.

[0037] Aufgrund äußerst hoher Lösungsviskositäten derartiger hochmolekularer Produkte und des damit erforderlichen hohen ist eine Lösungspolymerisation wirtschaftlich weniger sinnvoll. Die Herstellung von erfindungsgemäßen Copolymeren, deren Molekulargewicht im unteren oder mittleren Bereich liegt (Anwendbarkeit in Fließestrichen als Antisegregationsmittel und Verdicker in Anstrichsystemen), kann demgegenüber durchaus in Form einer wäßrigen Lösungspolymerisation erfolgen.

[0038] Die Umsetzung der Monomere wird hierbei insbesondere bei Temperaturen von  $-20$  bis  $250^\circ\text{C}$ , einer Konzentration von 5 bis 20 Gew.-% und einem pH-Wert von 4 bis 9 vorgenommen. Vorzugsweise erfolgt die Polymerisation bei  $5$  bis  $120^\circ\text{C}$  unter Zuhilfenahme üblicher Radikalstarter wie Wasserstoffperoxid, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, Azo-bis-(isobutyronitril) tert.-Butylhydroperoxid oder auf physikalischem Wege durch Bestrahlung oder elektrochemisch. Es ist ebenso möglich, die oben genannten Initiatoren mit Reduktionsmitteln wie Dibutylaminhydrochlorid, Na-Hydroxymethansulfinatdihydrat, Alkalimetallsulfiten und -metabisulfiten, Thioharnstoff, Übergangsmetallsalzen, die in der reduzierten Form vorliegen wie Eisen-2-sulfatheptahydrat u. a., zu Redoxsystemen zu kombinieren.

[0039] Die wasserlöslichen Azoinitiatoren können im Fall der Gelpolymerisation sowohl thermisch als auch photochemisch initiiert werden. Bevorzugt ist eine Kombination aus beidem.

[0040] Auch die Verwendung sonstiger Hilfsmittel, wie Molekulargewichtsreglern, z. B. Thioglykolsäure, Mercaptoethanol, Ameisensäure und Natriumhypophosphit, ist möglich.

[0041] Ggf. kann es notwendig sein, Polymere mit hohen Polymerisationsgrad und geringen Vernetzungsgrad zu erhalten, da diese Parameter einen bedeutenden Einfluß auf das Wasserrückhaltevermögen und eine hohe konstante Viskosität haben.

[0042] Dies gelingt mittels der bevorzugten Gelpolymerisation, wenn man bei niedrigen Reaktionstemperaturen und mit einem geeigneten Initiatorsystems polymerisiert. Durch die Kombination zweier Initiatorsysteme (Azoinitiatoren und Redoxsystem), die zuerst photochemisch bei niedrigen Temperaturen und anschließend aufgrund der Exothermie der Polymerisation thermische gestartet werden, kann ein Umsatz von  $> 99\%$  erreicht werden.

[0043] Das schnelle und schonende Trocknen vermeidet vernetzende Nebenreaktionen und bewirkt eine konstante Produktqualität.

[0044] Ferner sind die assoziativ verdickenden Monomere der Baugruppe d) mit mindesten 0,3 mol-% notwendig, da sie einen großen Einfluß auf die Eigenschaften des Gelblocks haben. Die hydrophoben Monomere machen den Gelblock so hart, daß man ihn besser zerkleinern kann. Des weiteren verklebt das Gelgranulat in Kombination mit einem Trennmittel (Sitren 595 von der Firma Goldschmidt) nicht mehr.

[0045] Die rieselfähigen Gelteilchen sind deshalb leichter auf ein Trockengitter zu verteilen. Dadurch wird der Trocknungsprozeß erleichtert und es können sogar die Trockenzeiten verkürzt werden.

[0046] Die Gelpolymerisation erfolgt vorzugsweise bei  $-5$  bis  $50^{\circ}\text{C}$ , wobei die Konzentration der wäßrigen Lösung bevorzugt auf 40 bis 70 Gew.-% eingestellt wird. Zur Durchführung der Polymerisation gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Sulfoalkylacrylamid in Form seiner handelsüblichen Säureform in Wasser gelöst, durch Zugabe eines Alkalimetallhydroxids neutralisiert, unter Rühren mit weiteren erfindungsgemäß zu verwendenden Monomeren sowie mit Puffern, Molekulargewichtsreglern u. a. Polymerisationshilfsmitteln vermischt. Nach Einstellung des Polymerisations-pH-Wertes, der vorzugsweise zwischen 4 und 9 liegt, erfolgt eine Spülung des Gemisches mit einem Schutzgas wie Helium oder Stickstoff und anschließend die Aufheizung oder Abkühlung auf die entsprechende Polymerisationstemperatur. Wählt man die ungerührte Gelpolymerisation als Ausführungsform, wird in bevorzugten Schichtdicken von 2 bis 20 cm, insbesondere 8 bis 10 cm bei adiabatischen Reaktionsbedingungen polymerisiert. Die Polymerisation wird durch Zugabe des Polymerisationsinitiators und durch Bestrahlung mit UV-Licht bei niedrigen Temperaturen (zwischen  $-5$  und  $10^{\circ}\text{C}$ ) gestartet. Das Polymer wird nach vollständigen Umsatz der Monomere unter Einsatz eines Trennmittels (Sitren 595 von der Firma Goldschmidt) zerkleinert, um durch eine größere Oberfläche das Trocknen zu beschleunigen.

[0047] Die getrockneten Copolymere werden in getrockneter Form ihrer erfindungsgemäßen Verwendung zugeführt. Durch die möglichst schonenden Reaktions- und Trocknungsbedingungen können vernetzende Nebenreaktionen vermieden werden, so daß man Polymere erhält, die einen sehr geringen Gelanteil besitzen.

[0048] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Copolymerisation als inverse Suspensionspolymerisation der wäßrigen Monomerphase in einem organischen Lösemittel. Hierbei wird bevorzugt so verfahren, daß man das in Wasser gelöste und ggf. neutralisierte Monomergemisch in Gegenwart eines organischen Lösemittels, in welchem die wäßrige Monomerphase nicht oder schwer löslich ist, polymerisiert. Vorzugsweise wird in Gegenwart von "Wasser in Öl"-Emulgatoren (W/O-Emulgatoren) und/oder Schutzkolloiden auf Basis nieder- oder hochmolekularer Verbindungen gearbeitet, die in Anteilen von 0,05 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Monomere verwendet werden. Beispiele für derartige Stabilisatoren sind Hydroxypropylcellulose, Ethylcellulose, Methylcellulose, Celluloseacetatbutyratmischether, Copolymere aus Ethylen und Vinylacetat, Styrol und Butylacrylat, Polyoxyethylensorbitanmonooleat, -laurat, bzw. -stearat, Blockcopolymere aus Propylen- und Ethylenoxid u. a.

[0049] Als organische Lösemittel kommen u. a. in Frage lineare aliphatische Kohlenwasserstoffe wie n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe (Isoparaffine), cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan und Decalin sowie aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und Xylol. Darüber hinaus eignen sich Alkohole, Ketone, Carbonsäureester, Nitroverbindungen, halogenhaltige Kohlenwasserstoffe, Ether und viele andere Solventien. Bevorzugt sind solche organischen Lösemittel, die mit Wasser azeotrope Gemische bilden.

[0050] Die wasserlöslichen oder wasserquellbaren Copolymere fallen zunächst in gelöster Form als feinverteilte wäßrige Tröpfchen im organischen Suspensionsmedium an und werden vorzugsweise durch Entfernen des Wassers als feste kugelförmige Partikel im organischen Suspensionsmittel isoliert. Nach Abtrennung des Suspensionsmittels und Trocknung verbleibt ein granulatformiger Feststoff, der direkt oder in vermahlener Form seiner erfindungsgemäßen Verwendung zugeführt wird.

[0051] Die erfindungsgemäßen Polymerverbindungen eignen sich hervorragend als Zusatzmittel für wäßrige Baustoffsysteme, die hydraulische Bindemittel wie Zement, Kalk, Gips, Anhydrit usw. enthalten. Darüber hinaus sind sie in wasserbasierenden Anstrich- und Beschichtungssystemen anwendbar.

[0052] Die bevorzugten Einsatzmengen der erfindungsgemäßen Copolymere liegen in Abhängigkeit von der Verwendungsart zwischen 0,05 und 5 Gew.-% bezogen auf das Trockengewicht des Baustoff-, Anstrich- bzw. Beschichtungssystems.

[0053] Die Copolymere besitzen ausgezeichnete wasserrückhaltende Eigenschaften auch bei relativ hohen Anwendungstemperaturen und verleihen pigmenthaltigen Anstrichstoffen, Putzen, Klebemörteln, Spachtelmassen, Fugenfüllern, Spritzbeton, Unterwasserbeton, Erdölbohrzementen u. a. hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften sowohl im Verarbeitungs- als auch im erhärteten bzw. getrockneten Zustand. Die Polymere zeichnen sich besonders dadurch aus, daß man mit ihnen in den Baustoffmischungen, auch bei hoher Elektrolytkonzentration, die verdickenden Eigenschaften gezielt über die Kettenlänge, Ladungsdichte, Amphiphilie und die hydrophoben Seitenketten einstellen kann. In Beton und Fließestrichen und anderen fließfähigen Ausgleichsmaßen dienen die Polymere in niedriger Dosierung als Stabilisatoren und Antisegregationsmittel.

[0054] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

#### Beispiele

##### Beispiel 1 (Gelpolymerisation)

[0055] In einem 1 l-Dreihalskolben mit Rührer und Thermometer werden 400 g Wasser vorgelegt. Unter Rühren wurden 87 g Natriumhydroxidplättchen aufgelöst und langsam 450 g (2,17 Mol) 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure zugegeben und bis zum Erhalt einer klaren Lösung gerührt. Nach Zusatz von 0,50 g Citronensäurehydrat wurden unter Rühren und Kühlen mit 5 Gew.-%ige wäßrige Natronlauge zugesetzt und ein pH-Wert von 4,60 eingestellt. Anschließend wurden nacheinander 83 g (0,83 Mol) N,N-Dimethylacrylamid, 55 g (0,12 Mol) [2-(Methacrylamido)-propyl]-trimethylammoniumchlorid (50 Gew.-%ige Lösung in Wasser) sowie 8,6 g (0,023 Mol) Tristyrylpolyethylenglykol-1100-methacrylat (Sipomer SEM 25 der Firma Rhodia; mit 25 Ethylenglykoleinheiten) zugesetzt, wobei der pH-Wert auf 3 abfiel. Die Lösung wurde mit 20%iger Natronlauge auf pH = 6,0 eingestellt und durch 30minütige Spülung mit Stickstoff inertisiert und auf ca.  $5^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Die Lösung wird in einen Plastikbehälter mit den Maßen (b · t · h) 15 cm · 10 cm · 20 cm umgefüllt und anschließend wurden nacheinander 150 mg 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, 1,0 g 1%iger Rongalitlösung und 10 g 0,1%iger tert-Butylhydroperoxidlösung zugesetzt. Die Polymerisation wird durch Bestrahlen mit UV-Licht (zwei Philips Röhren; Cleo Performance 40 W) gestartet. Nach ca. 2–3 h wird das



harte Gel aus dem Plastikbehälter genommen und mit einer Schere in ca. 5 cm · 5 cm · 5 cm große Gelwürfel geschnitten. Bevor die Gelwürfel mittels eines herkömmlichen Fleischwolfs zerkleinert werden, werden sie mit dem Trennmittel Sitren 595 (Polydimethylsiloxan-Emulsion; Firma Goldschmidt) eingestrichen. Bei dem Trennmittel handelt es sich um eine Polydimethylsiloxanemulsion, die 1 : 20 mit Wasser verdünnt wurde.

[0056] Das erhaltene Gelgranulat wird gleichmäßig auf Trockengitter verteilt und in einem Umlufttrockenschrank bei ca. 90–120°C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

[0057] Es wurden ca. 500 g eines weißen, harten Granulats erhalten, welches mit Hilfe einer Zentrifugalmühle in einen pulverigen Zustand überführt wurde.

#### Beispiel 2 (Inverse Suspensionspolymerisation)

[0058] In einem 500 ml-Vierhalskolben mit Thermometer, Rührer, Rückflußkühler und Inertgasanschluß wurden 200 g Cyclohexan und 1,50 g Ethylcellulose (Ethoxylgehalt ca. 48,5%, Substitutionsgrad ca. 2,50) vorgelegt. Nach 30minütiger Inertisierung wurde der Reaktorinhalt auf die Rückflußtemperatur von 80°C gebracht und über einen Zeitraum von 1 Stunde wurde eine wäßrige Lösung aus 38,80 g (0,1872 Mol) 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 6,30 g (0,0636 Mol) N,N-Dimethylacrylamid, 4,05 (0,0092 Mol) [3-(Methacryloylamino)-propyl]-trimethylammoniumchlorid (50 Gew.-% in Wasser), 1,1 g (0,003 Mol) Tristyrylpolyethylenglykol-1100-methacrylat (SEM 25), 35,95 g 20 Gew.-%iger wäßriger Natronlauge, 0,012 g 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid und 5 g Wasser zugeführt. Nach Ende der Dosierung wurde noch weitere 2,5 Stunden bei 75 bis 80°C kräftig gerührt und anschließend über einen Zeitraum von ca. 2 Stunden das Wasser azeotrop entfernt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde der Feststoff in Form von sphärisch geformten Partikeln abfiltriert, mit wenig Cyclohexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

[0059] Es verblieben 54,3 g eines feinen glasartigen Granulates, welches durch Mahlung in ein weißes, feinkörniges Pulver überführt wurde.

#### Weitere Beispiele

[0060] Es wurde verfahren wie im Beispiel 1 (Gelpolymerisation) beschrieben, jedoch unter Einsatz des in der Tabelle 1 angegebenen Polymerisationsgemisches:

Tabelle 1

Monomer-Beispiel	a)	Monomer-Gruppe	Wasser	b)	c)	d)	Ausbeute
Beispiel 3	2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure	wässrige Natronlauge 50 Gew.-%ig		Acrylamid (50 %ig in Wasser)	[2-(Methacrylamido)-propyl]-trimethylammonium-chlorid (50 Gew.-% in Wasser)	Tristyrylpolyethylenglykol-1100-methacrylat (SEM 25)	
	343,00 g (1,66 Mol)	132,50 g	224 g	246,00 g (1,73 Mol)	49,0 g (0,11 Mol)	8,6 g (0,023 Mol)	530 g
Beispiel 4	2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure	wässrige Natronlauge 50 Gew.-%ig		N,N-Dimethyl-aminopropylacrylamid	[2-(Methacrylamido)-propyl]-trimethylammonium-chlorid (50 Gew.-% in Wasser)	Tristyrylpolyethylenglykol-1100-methacrylat (SEM 25)	
	343,00 g (1,66 Mol)	132,50 g	224 g	83 g (0,82 Mol)	49,0 g (0,11 Mol)	8,6 g (0,023 Mol)	510 g
Beispiel 5	2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure	wässrige Natronlauge 50 Gew.-%ig		N,N-Dimethyl-acrylamid	N,N-Dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid (60 %ig)	Tristyrylpolyethylenglykol-1100-methacrylat (SEM 25)	
	343,00 g (1,66 Mol)	132,50 g	224 g	83 g (0,83 Mol)	48,0 g (3,7 Mol)	8,6 g (0,023 Mol)	502 g
Beispiel 6	2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure	wässrige Natronlauge 50 Gew.-%ig		N,N-Dimethyl-aminopropylacrylamid	[2-(Acrylamido)-propyl]-trimethylammoniumchlorid (60 Gew.-% in Wasser)	Tristyrylpolyethylenglykol-1100-methacrylat (SEM 25)	
	338,00 g (1,63 Mol)	130,50 g	300 g	135,00 g (0,85 Mol)	90,0 g (0,27 Mol)	6,5 g (0,0023 Mol)	530 g
Beispiel 7	2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure	wässrige Natronlauge 50 Gew.-%ig		N,N-Dimethyl-acrylamid	N,N-Dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid (60 %ig)	Behenylethylenglykol-1100-methacrylat (Sipomer BEM; Rhodia)	
	343,00 g (1,66 Mol)	132,50 g	224 g	83 g (0,83 Mol)	48 g (3,7 Mol)	5,3 g (0,0017 Mol)	502 g
Beispiel 8	2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure	wässrige Natronlauge 50 Gew.-%ig		N,N-Dimethyl-acrylamid	N,N-Dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid (60 %ig)	Tristyrylpolyethylenglykol-1100-methacrylat (SEM 25)	
	343,00 g (1,66 Mol)	132,50 g	224 g	83 g (0,83 Mol)	48 g (3,7 Mol)	19,5 g (0,0069 Mol)	502 g
Beispiel 9	2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure	wässrige Natronlauge 50 Gew.-%ig		N,N-Dimethyl-acrylamid	Methacrylamidopropyl-dimethylammonium-sulfobetain (MAAB)	Tristyrylpolyethylenglykol-1100-methacrylat (SEM 25)	
	334,00 g (1,61 Mol)	129,0 g	381	75 g (0,74 Mol)	75,0 g (0,28 Mol)	6,0 g (0,0021 Mol)	502 g
Vergleichsbeispiel	2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure	wässrige Natronlauge 50 Gew.-%ig		N,N-Dimethyl-acrylamid	[2-(Methacrylamido)-propyl]-trimethylammonium-chlorid	Methylpolyethylenglykol-1100-methacrylat	
	343,00 g (1,66 Mol)	132,50 g	224 g	83 g (0,82 Mol)	49,0 g (0,11 Mol)	3,97 g (0,0047 Mol)	502 g



## Vergleichsbeispiel 2 (Inverse Suspensionspolymerisation)

[0061] Nach dem Verfahren der inversen Suspensionspolymerisation wurde analog dem Beispiel 2, ein Gemisch folgender Zusammensetzung polymerisiert:

Es wird eine wäßrige Lösung aus 38,80 g (0,1872 Mol) 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, 6,30 g (0,0636 Mol) N,N-Dimethylacrylamid, 4,05 (0,0092 Mol) [3-(Methacryloylamino)-propyl]-trimethylammoniumchlorid (50 Gew.-% in Wasser), 1,99 g (0,004 Mol) Methylpolyethylenglykol-500-monovinylether, 35,95 g 20 Gew.-%iger wäßriger Natronlauge, 0,012 g 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid und 5 g Wasser in das organische Lösungsmittel eingetragen.

[0062] Nach der üblichen Trocknung und Aufarbeitung verblieben 51,2 g eines feinen glasartigen Granulates, welches durch Mahlung in ein weißes, feinkörniges Pulver überführt wurde.

## Vergleichsbeispiel 3

[0063] Handelsübliche Methylhydroxypropylcellulose mit einer Lösungsviskosität von 790 mm<sup>2</sup>/s (gemessen als 1%ige wäßrige Lösung bei 20°C nach Ubbelohde).

[0064] In der Tabelle 2 werden die Zerkleinerungseigenschaften und die notwendigen Trocknungszeiten angegeben. Man sieht deutlich, daß durch den Einbau der Baugruppe c) in die Polymere gegenüber dem Vergleichsbeispiel 1 schonendere Trocknungsbedingungen und kürzere Trocknungszeiten möglich sind. Die Restfeuchte des gemahlten Pulvers ist ein Maß für die Vollständigkeit des Trocknungsprozesses.

[0065] Als Gelanteil des Polymers werden die unlöslichen Gelpartikel bezeichnet, die aufgrund von Nebenreaktionen während der Polymerisation oder des Trocknungsprozesses entstehen. Zur Bestimmung wird 1 Liter einer 0,1%igen wässrigen Lösung hergestellt. Die Lösung wird auf ein Metallsieb (0,5 mm) gegossen und mit 2 l Wasser nachgewaschen. Der im Sieb zurückbleibende Gelanteil wird in einen Meßzylinder überführt und das Volumen wird bestimmt.

Tabelle 2

	Eigenschaften	Trocknung		Restfeuchte	Gelanteil
		Temperatur	Zeit		
		[°C]	[min]	[%]	[ml]
Beispiel 1	sehr harte kleine gut rieselfähige Teilchen	80	100	3	30
Beispiel 3	analog Beispiel 1	80	90	5	50
Beispiel 4	analog Beispiel 1	120	60	8	80
Beispiel 5	analog Beispiel 1	100	70	3	40
Beispiel 6	analog Beispiel 1	100	60	7	45
Beispiel 7	hart rieselfähige Teilchen	80	100	5	60
Beispiel 8	sehr hart die Teilchen sind deutlich kleiner als unter Beispiel 1	80	70	5	55
Beispiel 9	hart die Teilchen sind deutlich kleiner als unter Beispiel 1	80	65	5	40
Beispiel 2				4	150
Vergleichs- beispiel 1	weiches Gel; nur schwer zerkleinerbar; Die Gelteilchen verkleben wieder zu Klumpen	150	240	15	250
Vergleichs- beispiel 2				6	280

[0066] In Tabelle 3 sind Lösungsviskositäten von 0,5%igen wässrigen Lösungen angegeben mit und ohne Zugabe von 1 und 2% Natriumsulfat.

[0067] Man sieht deutlich, daß die Viskositäten der Polymerlösungen bei Elektrolytzugabe gegenüber dem Vergleichs-

beispiel höher sind obwohl die Viskositäten ohne Salzzugabe auf selben Niveau liegen. Je mehr von dem assoziativ verdickenden Monomer im Polymer eingebaut ist, umso weniger fällt die Viskosität unter Elektrolyteinfluß ab. Ebenfalls zeigt das Beispiel 5 gegenüber Beispiel 1 geringere Elektrolytempfindlichkeit.

Tabelle 3

	Viskosität 0,5% ige Lsg.	Viskosität 0,5% ige Lsg. mit 1% Natriumsulfat	Viskosität 0,5% ige Lsg. mit 2% Natriumsulfat
	[mPAS*s]	[mPAS*s]	[mPAS*s]
Beispiel 1	3557	1332	1230
Beispiel 2	2512	1005	988
Beispiel 3	3250	1198	1058
Beispiel 4	2400	1056	987
Beispiel 5	3641	2132	2102
Beispiel 6	2631	1156	1104
Beispiel 7	3868	2563	2498
Beispiel 8	4531	4690	4720
Beispiel 9	3738	3645	3701
Vergleichs- beispiel 1	3747	106	87
Vergleichs- beispiel 2	2280	45	62

\* 20 °C, Brookfield, in H<sub>2</sub>O (Gemessen bei 5 Umdrehungen pro Minute)

## Anwendungsbeispiele

[0068] Die anwendungstechnische Beurteilung der erfindungsgemäßen Copolymere erfolgte anhand von einem Testgemisch aus dem Bereich Fliesenklebemörtel.

[0069] Hierzu wurde praxisnah geprüft unter Einsatz einer gebrauchsfertig formulierten Trockenmischung, der die erfindungsgemäßen Additive bzw. die Vergleichsprodukte in fester Form zugemischt wurden. Im Anschluß an die Trockenvermischung wurde eine bestimmte Wassermenge zugegeben und mittels einer Bohrmaschine mit G3 Mischer intensiv verrührt (Dauer 2 · 15 Sekunden). Anschließend durfte die angerührte Mischung 5 min reifen und wurde einer ersten visuellen Prüfung unterzogen. Danach erfolgte die normgerechte Bestimmung von Konsistenz (Ausbreitmaß gemäß DIN 18555, Teil 2) sofort nach der Reifezeit und ein zweites mal 30 min nach dem Anrühren (nach kurzem Aufrühren mit der Hand). Die Wasserretention wird ca. 15 min nach dem Anrühren gemäß DIN 18555, Teil 7 ermittelt.

[0070] Die Zusammensetzung des Fliesenklebemörtels ist aus Tabelle 4 zu entnehmen.

[0071] Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 5 und 6 dargestellt.

Tabelle 4

Zusammensetzung der Testmischung (in Gew.-%)

Komponente	Menge
Portlandzement	36,00 <sup>1)</sup>
Quarzsand (0,05 - 0,4 mm)	56,90
Weißpigment <sup>3)</sup>	5,50
Cellulosefasern	0,50
Wasserrückhaltemittel	0,16

<sup>1)</sup> CEM II 42,5 R<sup>3)</sup> Ulmer weiß "Juraperle MHS"

Tabelle 5

Verarbeitungseigenschaften eines Klebemörtels für Keramikfliesen, der mit erfindungsgemäßen und dem Stand der Technik entsprechenden Polymerisaten modifiziert wurde

Zusatzmittel (Beispiel-Nr.)	Wasser- menge (g)	Ausbreit- maß (cm)	Ausbreit-maß nach 30 min (cm)	Luftporen (Vol.-%)	Wasser- retention (%)
1	260	14,9	15,1	13,0	99,1
2	260	16,6	17,2	15,8	97,9
3	260	15,0	15,5	14,2	98,5
4	260	19,8	19,6	12,7	98,2
5	260	15,0	15,1	13,7	99,5
6	260	19,6	19,6	15,9	98,0
7	260	14,5	14,7	16,9	98,3
8	260	13,2	13,7	16,1	99,4
9	260	14,3	14,8	15,3	99,2
Vergleich 1	260	15,6	18,7	10,9	97,7
Vergleich 2	260	18,0	19,3	10	95,5
Vergleich 3	260	17,0	17,3	10	97,3

Dosierung: 0,16 Gew.-%

Klebemörtel: 1 000 g

[0072] Schließlich wurde die Wasserretention der erfindungsgemäßen Produkte auch bei einer erhöhten Anwendungstemperatur von 40°C bestimmt und mit den Resultaten der Prüfung herkömmlicher Additive auf Cellulosebasis verglichen. Hierzu wurden der Trockenmörtel, das Anmachwasser sowie die verwendeten Apparaturen durch sechsstündige Vorbehandlung auf 40°C aufgeheizt. Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse dieser Tests.



Tabelle 6

Wasserretention erfindungsgemäßer Copolymere in Maschinenputzen bei erhöhter Temperatur im Vergleich zum Stand der Technik

Zusatzmittel (Beispiel-Nr.)	Wasser (g)	20°C		40°C	
		Ausbreitmaß (cm)	WR* (%)	Ausbreitmaß (cm)	WR* (%)
1	260	14,3	98,9	13,7	99,1
4	260	19,1	98,4	18,7	98,6
5	260	14,9	99,0	14,1	99,2
7	260	14,1	98,8	13,5	98,8
8	260	13,5	99,3	13,9	99,0
9	260	14,5	99,1	14,7	98,9
Vergleich 3	260	17,2	96,9	15,4	88,0

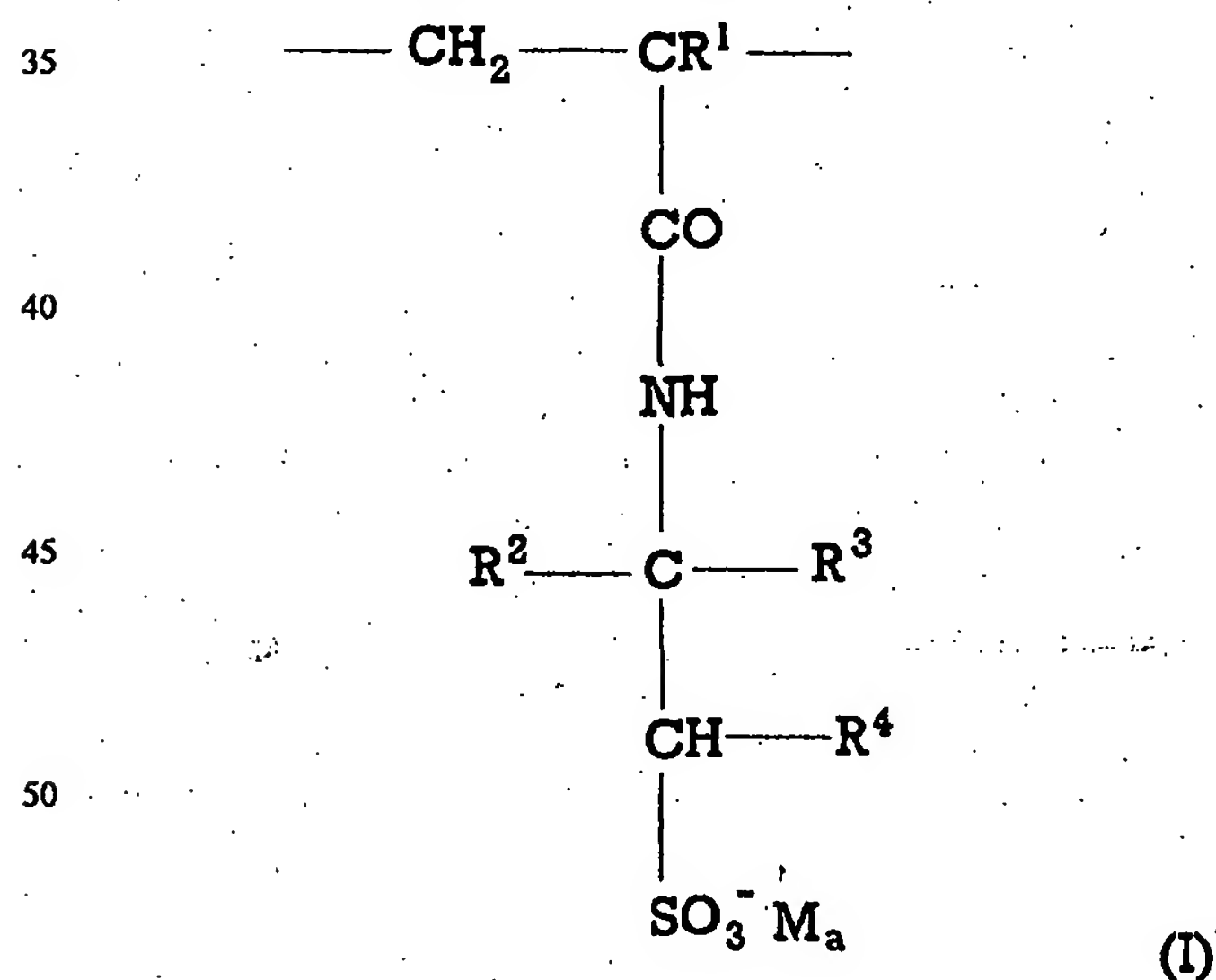
\* Wasserretention (WR)

Dosierung: 0,16 Gew.-%

Trockenmörtel: 1 000 g

#### Patentansprüche

1. Wasserlösliche oder wasserquellbare sulfogruppenhaltige Copolymere bestehend aus  
a) 3 bis 96 Mol-% Baugruppen der Formel I



wobei  $\text{R}^1$  = Wasserstoff oder Methyl,

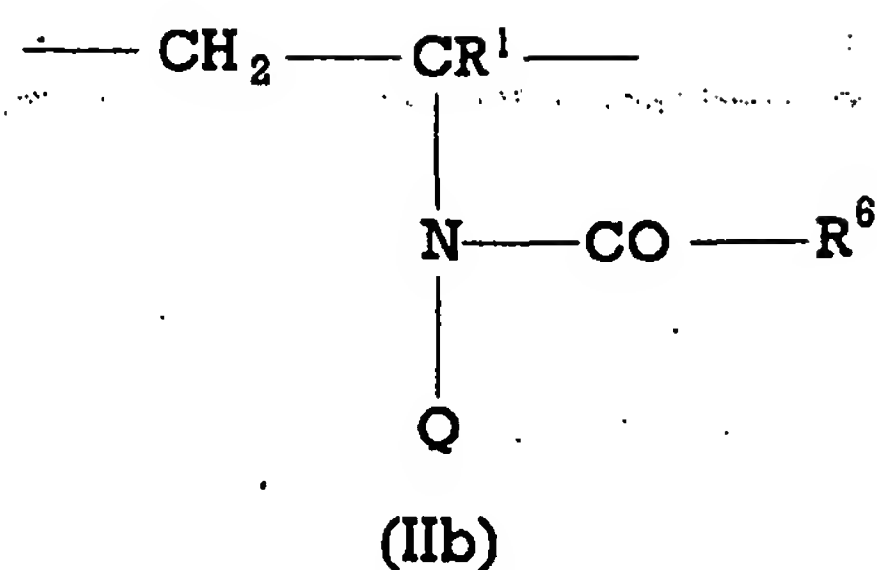
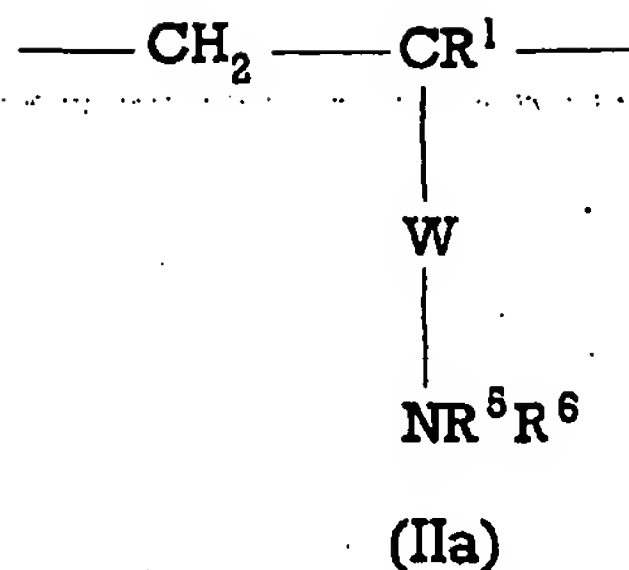
$\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$  = Wasserstoff, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen, ggf. mit Methylgruppen substituierter Phenylrest,

$\text{M}$  = Wasserstoff, ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammonium oder ein organischer Aminrest,

$a = \frac{1}{2}$  oder 1

bedeuten,

b) 3 bis 96 Mol-% Baugruppen der Strukturformel IIa und/oder IIb



worin W = -CO-, -CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-, -CO-NR<sup>2</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-,

x = 1 bis 6,

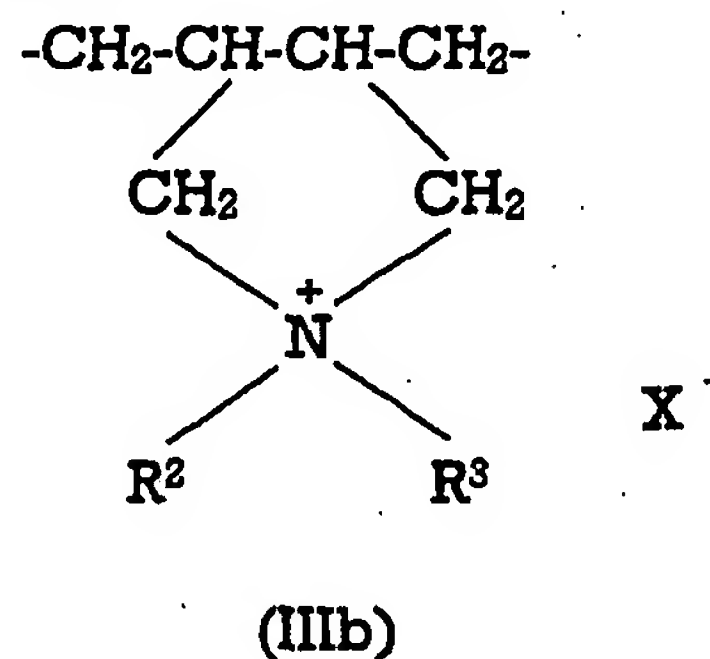
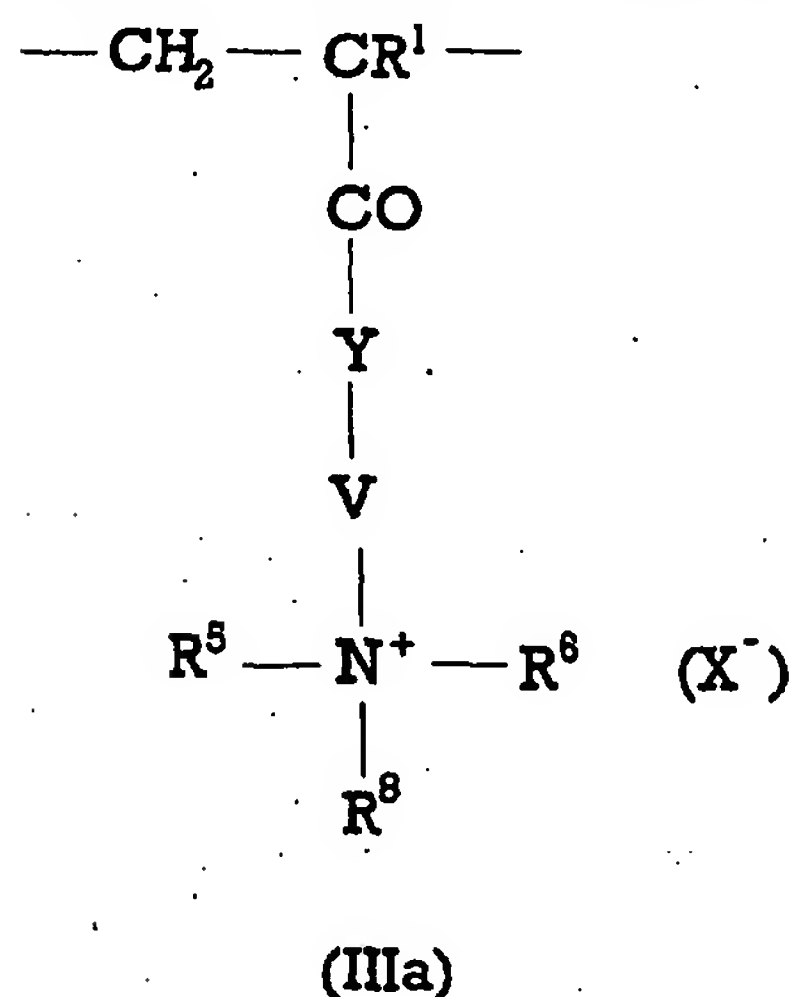
R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> = Wasserstoff, ggf. substituierter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen und

Q = Wasserstoff sowie -CHR<sup>5</sup>R<sup>7</sup> bedeuten sowie im Falle von Q ≠ H R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> in IIb zusammen eine -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-Methylengruppe mit y = 1 bis 4 bilden,

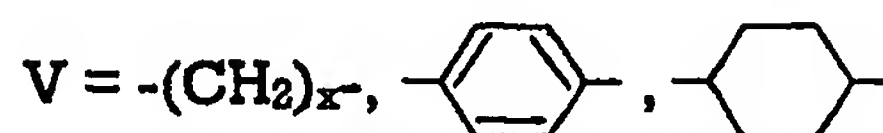
R<sup>7</sup> = Wasserstoff, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 C-Atomen, -COOH oder -COO-M<sub>a</sub> darstellt und

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, M und a oben genannte Bedeutung besitzen,

c) 0,05 bis 75 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa und/oder IIIb

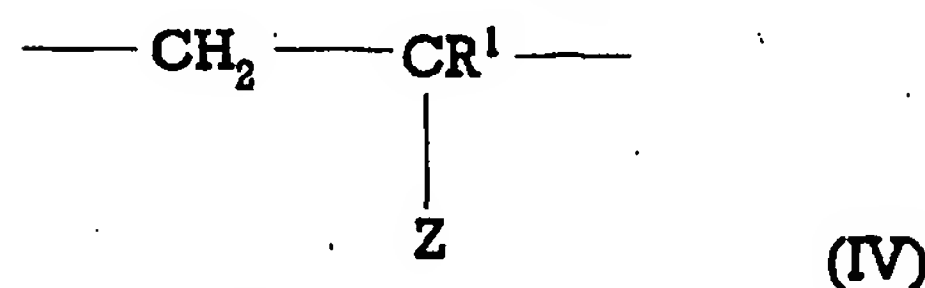


worin Y = O, NH oder NR<sup>5</sup>,

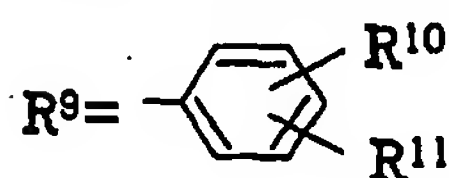


X = Halogen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylsulfat oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylsulfonat und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und x oben genannte Bedeutung besitzen,

d) 0,01 bis 30 Mol-% Baugruppen der Formel IV



mit Z = -COO(C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>O)<sub>n</sub>-R<sup>9</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O(C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>O)<sub>n</sub>-R<sup>9</sup>



sowie gesättigter oder ungesättigter, linearer oder verzweigter, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 22 bis 40 C-Atomen,

R<sup>10</sup> = H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-, Phenyl-, Benzyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, Cyano, -COOH, -COOR<sup>5</sup>, -CO-NH<sub>2</sub>, -OCOR<sup>5</sup>,

$R^{11}$  = Arylalkylgruppe mit  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl- und  $C_6$ - $C_{14}$ -Arylrest,

$m = 2$  bis  $4$ ,

$n = 0$  bis  $200$ .

$p = 0$  bis  $20$

sowie  $R^1$  und  $R^5$  oben genannte Bedeutung besitzen.

2. Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das ein- oder zweiwertige Metallkation aus Natrium, Kalium, Calcium oder Magnesium besteht.

3. Copolymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Aminreste vorzugsweise substituierte Ammoniumgruppen darstellen, die sich ableiten von primären, sekundären oder tertiären  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkylaminen,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkanolaminen,  $C_5$ - bis  $C_8$ -Cycloalkylaminen und  $C_6$ - bis  $C_{14}$ -Arylaminen.

4. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenwasserstoff oder Arylreste von  $R^5$  und  $R^6$  noch mit Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen substituiert sind.

5. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß  $X$  = Chlor, Brom, Sulfat oder Methylsulfat darstellt.

6. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 40 bis 80 Mol-% der Baugruppe a), 15 bis 55 Mol-% der Baugruppe b), 2 bis 30 Mol-% der Baugruppe c) und 0,5 bis 10 Mol-% der Baugruppe d) bestehen.

7. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 50.000 bis 10.000.000 aufweisen.

8. Verfahren zur Herstellung der Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Lösemittel- oder Gelpolymerisation oder eine inverse Suspensionspolymerisation in organischen Lösemitteln bei Temperaturen von  $-20$  bis  $250^\circ\text{C}$  unter Zuhilfenahme der üblichen Radikalstarter und sonstiger Hilfsmittel durchgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösemittelpolymerisation bei 5 bis  $120^\circ\text{C}$  und einer Konzentration von 5 bis 20 Gew.-% erfolgt.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man den pH-Wert auf einen Wert zwischen 4 und 9 einstellt.

11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrige Gelpolymerisation bei Temperaturen von  $-5$  bis  $50^\circ\text{C}$  und in einem Konzentrationsbereich von 40 bis 70 Gew.-% durchführt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man den Radikalstart bei der Gelpolymerisation thermisch und/oder photochemisch durchführt.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die ungerührte Gelpolymerisation in Schichtdicken der Polymerisationslösung von 2 bis 20 cm, insbesondere 8 bis 10 cm, vorgenommen wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das erhaltene Gel ggf. unter der Zuhilfenahme eines Trennmittels zerkleinert wird.

15. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die inverse Suspensionspolymerisation in einem organischen Lösemittel in Gegenwart von W/O-Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden durchführt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die W/O-Emulgatoren und/oder Schutzkolloide in Anteilen von 0,05 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Monomere verwendet werden.

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß man als organische Lösemittel aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet.

18. Verwendung der Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 7 als Zusatzmittel für wäßrige Baustoffsysteme, die hydraulische Bindemittel wie Zement, Kalk, Gips, Anhydrit usw. enthalten.

19. Verwendung der Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 7 als Zusatzmittel für wasserbasierende Anstrich- und Beschichtungssysteme.

20. Verwendung der Copolymere nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Trockengewicht des Baustoff-, Anstrich- bzw. Beschichtungssystems eingesetzt werden.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**